

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
Masashi ARIMOTO et al. ) Group Art Unit: 3721  
Application No.: 10/601,871 ) Examiner: (unassigned)  
Filed: June 24, 2003 ) Confirmation No.: 1328  
For: FILM FOR FASTENING CARGO )  
DURING TRANSPORTATION AND )  
METHOD FOR FASTENING CARGO )  
USING THE SAME )

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-182996 filed June 24, 2002.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 23, 2003

By: Robert G. Mukai  
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-182996

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-182996 ]

出 願 人

Applicant(s):

三井化学株式会社

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3044266

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001234

【提出日】 平成14年 6月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

    【氏名】 有 本 昌 司

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

    【氏名】 木 村 友 彦

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

    【氏名】 竹 山 三 郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100081994

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103218

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014535

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】            要約書    1

【包括委任状番号】   9710873

【プルーフの要否】    要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 輸送時の荷物固定フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

23℃の雰囲気下で3.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.0%以下であり、かつ、55℃の雰囲気下で0.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.5%以下であることを特徴とする輸送時の荷物固定フィルム。

【請求項 2】

(1) (a) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(b) 少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーと、少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとの組み合わせ

から誘導されるポリマー単位 1～99モル%、および

(2) 少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位 1～99モル%

からなる、少なくとも1種の実質的にランダムなインターポリマーを含有してなることを特徴とする請求項1に記載の荷物固定フィルム。

【請求項 3】

前記インターポリマーが、少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位5～65モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位35～95モル%からなる、実質的にランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項2に記載の荷物工程フィルム。

【請求項 4】

前記インターポリマーが、スチレンから誘導されるポリマー単位5～65モル

%、および少なくとも1種の炭素原子数2～10の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位35～95モル%からなる、実質的にランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項2または3に記載の荷物固定フィルム。

【請求項5】

前記インターポリマーが、少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位5～50モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位50～95モル%からなる、擬似ランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項2に記載の荷物固定フィルム。

【請求項6】

前記インターポリマーが、スチレンから誘導されるポリマー単位5～50モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～10の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位50～95モル%からなる、擬似ランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項2または5に記載の荷物固定フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、輸送時の荷物固定フィルムに関し、さらに詳しくは、歪み変化率が小さく、製品の保持・固定性能に優れる保護フィルムに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

固定フィルムは、輸送時の製品（荷物）の保持・固定を目的とし、製品を直接ダンボールに固定したり、または、二枚の対のフィルムで製品を挟み込んで製品を中空状態で保持する、といった方法で使用される。固定フィルムは、輸送時の製品の保持・固定を目的とするため、製品に衝撃を与えず、製品を破損させない、という特性が要求される。また、固定用フィルムは、一年を通し、広い温度域で使用されるが、特に、使用機会の多い常温域（23℃付近）、およびフィルムが伸び易い高温域（50℃以上）での特性が重要である。

【0003】

従来より、使用されている固定フィルムとしては、E V A、ウレタン樹脂等からなる樹脂フィルムがある。

このような固定フィルムでは、2 3℃での歪み変化率が2 %以上、5 5℃での歪み変化率が2 . 5 %以上と大きいため、製品輸送時に製品を安定させることが困難であり、製品の破損等の問題が生じる。そこで、2 3℃、5 5℃での歪み変化率の小さいフィルムが要求されている。

#### 【0 0 0 4】

このような状況下で、ウレタン樹脂を用い、コンピューター部品等を中空で挟み込むサスペンション状態でのフィルムが提案されている（米国特許6 1 4 8 5 9 1）。また、エチレン-スチレンランダム共重合体を用いたパッケージフィルムの提案もなされている（W O 9 8 / 1 0 0 1 4）。

しかしながら、これらの公報では、一定温度下における歪みの変化率について何ら述べられていない。

#### 【0 0 0 5】

したがって、一定温度下における歪みの変化率が小さく、輸送時の製品の保持・固定性に優れたフィルムの出現が望まれている。

#### 【0 0 0 6】

##### 【発明の目的】

本発明の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、E V Aまたはウレタン樹脂からなるフィルムに比べ、歪み変化率が小さい、輸送時の荷物固定フィルムを提供することを目的としている。

#### 【0 0 0 7】

##### 【発明の概要】

本発明に係る輸送時の荷物固定フィルムは、

2 3℃の雰囲気下で3 . 5 M P aの荷重をかけてから1 0 0時間後の歪みの変化率が2 . 0 %以下であり、かつ、5 5℃の雰囲気下で0 . 5 M P aの荷重をかけてから1 0 0時間後の歪みの変化率が2 . 5 %以下であることを特徴としている。

#### 【0 0 0 8】

このフィルムは、具体的には、

(1) (a) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(b) 少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーと、少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとの組み合わせ

から誘導されるポリマー単位 1～99モル%、および

(2) 少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位 1～99モル%

からなる、少なくとも1種の実質的にランダムなインターポリマーを含有してなる。

【0009】

前記インターポリマーとしては、

少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位5～65モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位35～95モル%からなる、実質的にランダムなインターポリマーが好ましく用いられ、

特にスチレンから誘導されるポリマー単位5～65モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～10の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位35～95モル%からなる、実質的にランダムなインターポリマーが好ましく用いられる。

【0010】

また、前記インターポリマーとして、

少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位5～50モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位50～95モル%からなる、擬似ランダムなインターポリマーも好ましく用いられ、



特にスチレンから誘導されるポリマー単位 5 ～ 5 0 モル%、および少なくとも 1 種の炭素原子数 2 ～ 1 0 の  $\alpha$ - オレフィンから誘導されるポリマー単位 5 0 ～ 9 5 モル%からなる、擬似ランダムなインターポリマーが好ましく用いられる。

【 0 0 1 1 】

ここに、擬似ランダムなインターポリマーの「擬似」とは、特開平 7 - 0 7 0 2 2 3 号公報に開示されているように、インターポリマー分子構造中にビニルもしくはビニリデンモノマーからなるホモポリマーセグメントが無いことを意味する。すなわち、擬似ランダムなインターポリマーでは、ビニルもしくはビニリデンモノマーの頭部から頭部、頭部から尾部への挿入は起こらない。

【 0 0 1 2 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る輸送時の荷物固定フィルムについて具体的に説明する。

本発明に係る輸送時の荷物固定フィルムは、上記したように、少なくとも 1 種の実質的にランダムなインターポリマーからなる。

インターポリマー

本発明で用いられるインターポリマーは、

- (1) (a) 少なくとも 1 種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または
- (b) 少なくとも 1 種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または
- (c) 少なくとも 1 種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーと、少なくとも 1 種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとの組み合わせ

から誘導されるポリマー単位 1 ～ 9 9 モル%、および

- (2) 少なくとも 1 種の炭素原子数 2 ～ 2 0 の  $\alpha$ - オレフィンから誘導されるポリマー単位 1 ～ 9 9 モル%

からなる、実質的にランダムなインターポリマーである。

【 0 0 1 3 】

ここで用いる「インターポリマー」なる用語は、少なくとも 2 種類のモノマー

を重合してインターポリマーとしたときのコポリマーを意味する。

ここで用いる「コポリマー」は、少なくとも2種類のモノマーを重合してコポリマーとしたときのポリマーを意味する。

ここで用いる、 $\alpha$ -オレフィンと、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニリデンモノマー、ヒンダード脂肪族ビニルモノマー、ヒンダード環状脂肪族ビニルモノマー、ヒンダード脂肪族ビニリデンモノマーまたはヒンダード環状脂肪族ビニリデンモノマーとからなる実質的にランダムなインターポリマーにおける「実質的にランダムな」とは、ニューヨークのAcademic Press 1977年発行の「POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon-13 NMR Method」の71～78頁にJ. C. Randallが記載しているように、該インターポリマーのモノマー分布が「ベルヌーリの統計的モデル」により、または「第1もしくは第2オーダーマルコビアンの統計的モデル」によって記載できることを意味する。

#### 【0014】

好ましくは、少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーとからなる、実質的にランダムなインターポリマーは、3単位より多い芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー（たとえばスチレンから誘導される繰返し単位が4単位以上のスチレンモノマー）のブロック中に、芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーの合計量の15%以上は含有しない。より好ましくは、このインターポリマーは、高度のアイソタクティシティーまたはシンジオタクティシティーによっては特徴づけられない。これは、実質的にランダムなインターポリマーの炭素-13 NMRスペクトルにおいてメソジアドシーケンスまたはラセミジアドシーケンスのいずれかを示す主鎖メチレンおよびメチン炭素に相当するピーク領域が主鎖メチレンおよびメチン炭素の合計ピーク領域の75%を超えるべきでないことを意味する。

#### 【0015】

本発明で好適に用いられるインターポリマーには、1以上の $\alpha$ -オレフィンを、1以上の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーおよび／または1以上のヒンダード脂肪族または環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーと重合させ

て得られたインターポリマーが包含されるが、これには限定されない。

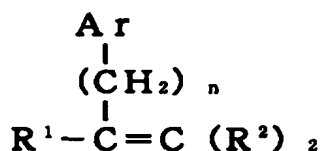
好ましい $\alpha$ -オレフィンの例としては、炭素原子数2～20、好ましくは2～12、より好ましくは2～8の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、および1-オクテンが特に好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは芳香族基を含まない。

【0016】

本発明で用いられるインターポリマーの製造に用いるのに適する芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーの例としては、次式で示されるモノマーが挙げられる。

【0017】

【化1】



【0018】

この式において、 $\text{R}^1$ は、水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

各 $\text{R}^2$ は、独立に水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0019】

$\text{Ar}$ は、フェニル基、またはハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数1～4のハロアルキル基からなる群から選ばれる1～5個の置換基で置換したフェニル基である。

$n$ は、0～4の整数であり、好ましくは0～2、最も好ましくは0である。

芳香族モノビニルもしくはモノビニリデンモノマーの具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $t$ -ブチルスチレン、クロロスチレンなどがあり、これらの全ての異性体も含まれる。特に好ましい芳香族モノビニル

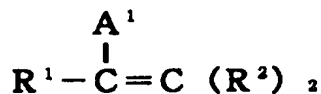
もしくはモノビニリデンモノマーとしては、スチレンと、その低級アルキルまたはハロゲン置換誘導体がある。好ましいモノマーには、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチレンの低級アルキル（炭素原子数1～4のアルキル）またはフェニル環置換誘導体、たとえばオルソー、メター、パラメチルスチレン、環置換スチレン、パラビニルトルエンまたはその混合物がある。より好ましい芳香族モノビニルもしくはモノビニリデンモノマーはスチレンである。

## 【0020】

上記「ヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデン化合物」なる語は、次式で示される化合物に相当する付加重合性のビニルもしくはビニリデンモノマーを意味する。

## 【0021】

## 【化2】



## 【0022】

この式において、 $\text{A}^1$ は、炭素原子数20以下の立体的に嵩高い脂肪族または環状脂肪族置換基である。

$\text{R}^1$ は、水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

各 $\text{R}^2$ は、独立に水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

## 【0023】

$\text{R}^1$ と $\text{A}^1$ は、一緒になって環系を形成していてもよい。

上記の「立体的に嵩高い」とは、この脂肪族または環状脂肪族置換基を持つモノマーが標準のチーグラナーナツタ触媒によって、エチレン重合に匹敵する速度では、通常付加重合できないことを意味する。

好ましいヒンダード脂肪族または環状脂肪族ビニルもしくはビニリデン化合物は、エチレン性不飽和結合を持つ炭素原子の1つが3級または4級置換されてい

るモノマーである。これらの置換基の例としては、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル等の環状脂肪族基、またはそれらの環アルキルまたはアリール置換誘導体がある。最も好ましいヒンダード脂肪族または環状脂肪族ビニルもしくはビニリデン化合物は、シクロヘキサノールおよび置換シクロヘキサノールの種々の異性体状ビニル-環置換誘導体、および5-エチリデン-2-ノルボルネンである。特に好ましいのは1-, 3-および4-ビニルシクロヘキセンである。

## 【 0 0 2 4 】

本発明で用いる1以上の $\alpha$ -オレフィンと、1以上の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーおよび/または1以上のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとを重合したインターポリマーは、実質的にランダムなコポリマーである。これらのインターポリマーは、通常少なくとも一の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーおよび/またはヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーを1~99モル%、好ましくは5~65モル%、より好ましくは5~50モル%、そして少なくとも1種の炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィンを1~99モル%、好ましくは35~95モル%、より好ましくは50~95モル%含有する。

## 【 0 0 2 5 】

インターポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は、通常10,000以上、好ましくは20,000~1,000,000、より好ましくは50,000~500,000である。

ところで、実質的にランダムなインターポリマーの製造中に加温下での芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーの単独重合によって幾分量のアタクチック芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーが生成しうる。芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーの存在は、一般的にいて本発明の目的にとって好ましくなく無視はできない。所望により、インターポリマーまたは芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーのいずれか用の非溶媒を用いて溶液から選択沈澱させる等の抽出技術により、芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーをインターポリマーから分離することができる。本発明の目的からすると、芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーの存在量は、インターポリマーの合計量の

2 0 重量%以下、好ましくは 1 5 重量%以下であることが望ましい。

【 0 0 2 6 】

実質的にランダムなインターポリマーは、J a m e s C . S t e v e n s 等が 1 9 9 0 年 7 月 3 日出願した米国出願 0 7 / 5 4 5 , 4 0 3 ( E P - A - 0 , 4 1 6 , 8 1 5 に対応) および 1 9 9 5 年 6 月 6 日に出願され許可された米国出願 0 8 / 4 6 9 , 8 2 8 ( 米国特許 5 , 7 0 3 , 1 8 7 ) に記載のようにして製造することができる。これらの米国出願における、これらの全ての開示をここに引用する。これらの重合反応の好ましい操作条件は、圧力が大気圧～3, 0 0 0 気圧、温度が - 3 0 ~ 2 0 0 °C である。それぞれのモノマーの自動重合温度より高い温度で重合および未反応モノマー除去を行なうと、フリーラジカル重合により幾分量のホモポリマー重合生成物が生成しうる。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いられる実質的にランダムなインターポリマーを製造するための好ましい触媒および方法の例は、E P - A - 4 1 6 , 8 1 5 に対応する 1 9 9 0 年 7 月 3 日出願の米国出願 0 7 / 5 4 5 , 4 0 3 ; E P - A - 5 1 4 , 8 2 8 に対応する 1 9 9 1 年 5 月 2 0 日出願の米国出願 0 7 / 7 0 2 , 4 7 5 ; E P - A - 5 2 0 , 7 3 2 に対応する 1 9 9 2 年 5 月 1 日出願の米国出願 0 7 / 8 7 6 , 2 6 8 ; 1 9 9 4 年 5 月 1 2 日出願の米国出願 0 8 / 2 4 1 , 5 2 3 ( 米国特許 5 , 4 7 0 , 9 9 3 ) ; 米国特許 5 , 0 5 5 , 4 3 8 ; 5 , 0 5 7 , 4 7 5 ; 5 , 0 9 6 , 8 6 7 ; 5 , 0 6 4 , 8 0 2 ; 5 , 1 3 2 , 3 8 0 ; 5 , 1 8 9 , 1 9 2 ; 5 , 3 2 1 , 1 0 6 ; 5 , 3 4 7 , 0 2 4 ; 5 , 3 5 0 , 7 2 3 ; 5 , 3 7 4 , 6 9 6 ; 5 , 3 9 9 , 6 3 5 および 5 , 5 5 6 , 9 2 8 に開示されている。これらの全ての開示をここに引用する。

【 0 0 2 8 】

本発明で用いられる実質的にランダムな  $\alpha$ - オレフィン/芳香族ビニルもしくはビニリデンインターポリマーはまた、W O 9 5 / 3 2 0 9 5 J o h n C . に B r a d f u t e 等 ( W . R . G r a c e & C o ) が記載した方法、W O 9 4 / 0 0 5 0 0 に R . B . P a n n e l l ( E x x o n C h e m i c a l P a t e n t s , I n c . ) が記載した方法、および「P l a s t i c s T e

chnology」、25頁(1992年9月)に記載されている方法によっても製造することができ、これらの全ての開示もここに引用する。

【0029】

また、Francis J. Timmers等によって1996年9月4日に出願された米国出願08/708,809(米国特許5,879,149)に開示されている、少なくとも一の $\alpha$ -オレフィン/芳香族ビニル/芳香族ビニル/ $\alpha$ -オレフィンテトラドからなる実質的にランダムなインターポリマーも好ましい。これらのインターポリマーは、ピーク対ピークノイズの3倍以上の強度を持つ追加の信号をもつ。これらの信号は43.75-44.25 ppmと38.0-38.5 ppmの化学シフト範囲に現れる。特にピークが44.1、43.9および38.2 ppmに観察される。プロトンテストNMR実験では、43.75-44.25 ppmの化学シフト領域の信号がメチン炭素で、38.0-38.5 ppm領域の信号がメチレン炭素であることを示している。

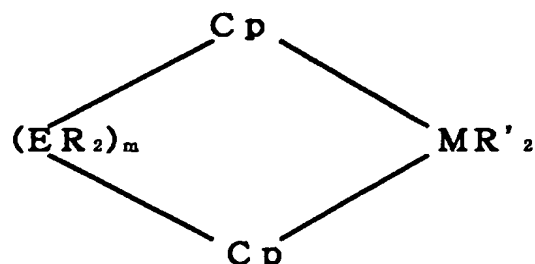
【0030】

本発明で用いられる脂肪族 $\alpha$ -オレフィンおよび芳香族モノビニルもしくはモノビニリデン化合物からなる擬似ランダムインターポリマーは、1990年7月3日に出願された米国特許出願第545403号(ヨーロッパ特許公開第0416815号に対応)に開示されている。

これらのインターポリマーは、-30~250℃の温度で、次式で示すような触媒、および所望により好ましくは共触媒の存在下に重合を行なって製造することができる。

【0031】

【化3】



## 【 0 0 3 2 】

ここで、各  $C_p$  は、それぞれの場合独立に、 $M$  に  $\pi$  - 結合した置換シクロペンタジエニル基であり、 $E$  は、炭素またはケイ素原子であり、 $M$  は、元素周期律表の第 IV 族金属、好ましくは  $Zr$  または  $Hf$ 、最も好ましくは  $Zr$  であり、各  $R$  は、それぞれの場合独立に、水素原子、またはヒドロカルビル、シラヒドロカルビルもしくはヒドロカルビルシリルであって、30 以下、好ましくは 1 ~ 20、より好ましくは 1 ~ 10 の炭素またはケイ素原子を持つ基であり、各  $R'$  は、それぞれの場合独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シラヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルであって、30 以下、好ましくは 1 ~ 20、より好ましくは 1 ~ 10 の炭素またはケイ素原子を持つ基であるか、または 2 個の  $R'$  基が一緒になって  $C_{1-10}$  ヒドロカルビル置換 1,3-ブタジエンを形成しており、 $m$  は 1 または 2 である。特に好ましい置換シクロペンタジエニル基としては、次式で示される基が挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 4】



## 【 0 0 3 4 】

ここで、各  $R$  はそれぞれの場合独立に、水素原子、またはヒドロカルビル、シラヒドロカルビルもしくはヒドロカルビルシリルであって、30 以下、好ましくは 1 ~ 20、より好ましくは 1 ~ 10 の炭素またはケイ素原子を持つ基であるか、または 2 個の  $R$  基が一緒になってこれらの基の 2 個の誘導体を形成している。好ましくは  $R$  はそれぞれの場合独立に、（異性体がある場合は全異性体を含め）、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェニルまたはシリルであるか、または（可能な場合は）2 個のこれら  $R$  基は一緒になってインデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニルまたはオクタヒドロフルオレニル等の縮合環系を形成している。



【 0 0 3 5 】

特に好ましい触媒の具体例としては、

ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）  
ジルコニウムジクロリド、

ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）  
ジルコニウム1,4-ジフェニル-1,3- ブタジエン、

ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）  
ジルコニウムジ- $C_{1-4}$  アルキル、

ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）  
ジルコニウムジ- $C_{1-4}$  アルキル、

ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）  
ジルコニウムジ- $C_{1-4}$  アルコキシド、  
またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

また、以下のチタン系拘束幾何触媒（Titanium-based constrained geometry catalysts）として具体的には、

[N-（1,1-ジメチルエチル）-1,1- ジメチル-1- [（1,2,3,4,5- $\eta$ ）-1,5,6,7-テ  
トラヒドロ-s-インダセン-1-イル] シランアミナト（2-）-N] チタンジメチル  
；

（1-インデニル）（t-ブチルアミド）ジメチルーシラン チタン ジメチル；  
（（3-t-ブチル）（1,2,3,4,5- $\eta$ ）-1- インデニル）（t-ブチルアミド）ジメチ  
ルシラン チタン ジメチル；および

（3-イソ- プロピル）（1,2,3,4,5- $\eta$ ）-1- インデニル）（t-ブチルアミド）ジ  
メチルシラン チタン ジメチル、またはそれらの組み合わせ等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明で用いられるインターポリマーの別の製造方法は、L o n g o および G  
r a s s i . （M a k r o m o l . C h e m . , V o l . 1 9 1、2 3 8 7 - 2  
3 9 6 頁（1 9 9 0））、および D' A n n i e l l o 等（J o u r n a l o  
f A p p l i e d P o l y m e r S c i e n c e , V o l . 5 8、1 7 0

1-1706頁(1995))に記載されており、そこではメチルアルミノオキサン(MAO)およびシクロペンタジエニルチタントリクロリド( $CpTiCl_3$ )系の触媒を用いてエチレンスチレンコポリマーを調製している。また、XuおよびLin(Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) Vol. 35, 686, 687頁(1994))は、 $MgCl_2 / TiCl_4 / NdCl_3 / Al(iBu)_3$ 触媒を用いて、スチレンとプロピレンとのランダムコポリマーを調製している。さらに、Lu等(Journal of Applied Polymer Science, Vol. 53, 1453-1460頁(1994))は、 $TiCl_4 / NdCl_3 / MgCl_2 / Al(Et)_3$ 触媒を用いるエチレンとスチレンとの共重合を報告している。

## 【0038】

ザーネット(Sernets)とミュルハプト(Mulhaupt)(Macromol. Chem. Phys., v. 197, pp. 1071-1083, 1997)は、 $Me_2Si(Me_4Cp)(N-t-ブチル)TiCl_2$  / メチルアルミノオキサン、チーグラ-ナッタ触媒を使用したスチレンとエチレンとの共重合における重合条件の影響について記述している。ブリッジ型メタロセン触媒により製造されたエチレン-スチレン共重合体については、アライ、トシアキと鈴木(Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) Vol. 38, p. 349, 350, 1997)及び米国特許5, 652, 315(三井東圧化学(株))に記載されている。 $\alpha$ -オレフィン/芳香族ビニルモノマーからなるインターポリマー(例えばプロピレン/スチレンやブテン/スチレン)の製法については、米国特許5, 244, 996(三井石油化学工業(株))または米国特許5, 652, 315(三井石油化学工業(株))に記載されており、またドイツ公報DE 19711339 A1や米国特許5, 883, 213(電気化学工業(株))などにも記載されている。上記で開示されたインターポリマー成分調製方法は参照文献として本発明に組み込まれる。アリア、トオル等によりPolymer Preprints Vol. 39, No. 1, March 1998において開示されているエチレン/スチレンランダム共重合体もまた本発明の成分として使用できる。

## 【0039】

本発明に好適に用いられる擬似ランダムインターポリマーを製造するに好適な触媒および方法の例は、1990年7月3日に出願された米国特許出願第545403号（ヨーロッパ特許公開第0416815号）、1990年7月3日に出願された米国特許出願547718号（ヨーロッパ特許公開第468651号）、1991年5月20日に出願された米国特許出願第702475号（ヨーロッパ特許公開第514828号）、1992年5月1日に出願された米国特許出願第876268号（ヨーロッパ特許公開第520732号）、1993年1月21日に出願された米国特許出願第8003号（米国特許5,374,696）、1993年6月24日に出願された米国特許出願第82197号（WO95/00526に対応）、ならびに米国特許出願第5055436、5057475、5096867、5064802、5132380および5189192号の各明細書に開示されており、これらのすべては、本発明の参考として引用する。

【0040】

#### 輸送時の荷物固定フィルム

上記のようなインターポリマーからなる、本発明に係る輸送時の荷物固定フィルムは、23℃の雰囲気下で3.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.0%以下、好ましくは1.4～1.7%であり、かつ55℃の雰囲気下で0.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪み変化率が2.5%以下、好ましくは2.0～2.3%である。23℃および55℃の雰囲気下における歪み変化率が上記のように小さいフィルムは、輸送時の製品（荷物）の保持・固定性能に優れる。

【0041】

なお、これらの歪みの変化率の具体的な測定方法は、後述する実施例の項において説明する。

#### 固定フィルムの調製

本発明に係る固定フィルムは、従来公知の方法、たとえばインフレーション装置、Tダイ装置、カレンダー装置等の押出機によって、成形することができる。

【0042】

上記フィルム成形の際に、上記のインターポリマーの他に、必要に応じて、酸

化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、スリップ剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

本発明に係る輸送時の荷物固定フィルムは、23℃の雰囲気下で3.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.0%以下、かつ、55℃の雰囲気下で0.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.5%以下と小さいため、輸送時における製品の保持・固定性に優れ、輸送時の製品を破損させないという効果を奏する。

【 0 0 4 4 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例で得られたフィルムおよび市販フィルムについて、歪みの変化率を下記の方法に従って測定した。

(1) 引張試験 (ASTM-4) で、フィルム (サイズ: 厚さ80μm、縦64mm、横10mm) を、23℃の雰囲気下で3.5MPaの荷重をかけ100時間後の歪み量を測定し、初期歪みに対する歪みの変化率を求めた。

(2) 引張試験 (ASTM-4) で、フィルム (サイズ: 厚さ80μm、縦64mm、横10mm) を、55℃の雰囲気下で0.5MPaの荷重をかけ100時間後の歪み量を測定し、初期歪みに対する歪みの変化率を求めた。

【 0 0 4 5 】

また、実施例で用いたインターポリマーは、次の通りである。

インターポリマー

(1) エチレン-スチレン共重合体 (インターポリマー) (ESI-2008)

スチレン含量: 25重量%

MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16荷重): 1.0g/10分

(2) エチレン-スチレン共重合体 (インターポリマー) (ESI-2408)

スチレン含量：30重量%

MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16荷重)：1.0g/10分

【0046】

【実施例1】

造粒機で、上記エチレン-スチレン共重合体 (ESI-2008；ダウケミカル社製) 100重量部、イルガノックス (Irganox) 1010 [商品名；チバスペシャルティー社製のフェノール系酸化防止剤] 0.1重量部、イルガフオス (Irgafos) 168 [商品名；チバスペシャルティー社製のリン系酸化防止剤] 0.1重量部、ダイカライトWF [商品名；グレフコ社製のアンチブロッキング剤] 0.5重量部、およびアルフローP-10 [商品名；日本油脂(株)製のスリップ剤] 0.5重量部を溶融混練し、下記の造粒条件でペレットを調製した。

＜造粒条件＞

造粒機：笠松65mm一軸押出機

L/D：28

メッシュ：80/100/80

スクリー径：65mm

スクリー回転数：45rpm

押出量：28kg/hr

各部温度：C1/C2/C3/C4/CH1/CH2/D

=160/170/190/190/190/190/190℃

次いで、上記のようにして得られたペレットから、インフレーション成形機を用い、下記の製膜条件で厚さ80μmのフィルムを成形した。

＜製膜条件＞

成形機：インフレ

L/D=26

スクリー径：65mm

スクリー回転数：37rpm

押出量：36kg/hr

ダイ径：100mm

各部温度：C1/C2/A/D1/D2=180/180/190/190/190℃

次いで、得られたフィルムの歪み変化率を、上記方法に従って求めた。その結果を第1表に示す。

【0047】

【実施例2】

実施例1において、エチレンスチレン共重合体（ESI-2008）の代わりに、上記エチレンスチレン共重合体（ESI-2408；ダウケミカル社製）を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0048】

【比較例1】

実施例1において、実施例1で得られたフィルムの代わりに、市販されている厚さ80μmのEVA製フィルムを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0049】

【比較例2】

実施例1において、実施例1で得られたフィルムの代わりに、市販されている厚さ80μmのウレタン樹脂製フィルムを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0050】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
歪み変化率 [%]				
23℃	1.6	1.5	2.2	2.1
55℃	2.3	2.1	2.8	3.9

【0051】

第1表より、以下のことが理解される。すなわち、比較例1および比較例2では、23℃の雰囲気下で求めた歪みの変化率が2.0%を超え、55℃の雰囲気

下で求めた歪みの変化率が 2. 5 % を超えている。このように歪み変化率が大きいと輸送時の製品（荷物）の保持・固定性能に欠けることがある。

一方、実施例 1 および実施例 2 では、23℃の雰囲気下で求めた歪みの変化率が 2. 0 % 以下であり、55℃の雰囲気下で求めた歪みの変化率が 2. 5 % 以下となっている。このように歪み変化率が小さい場合は、輸送時の製品の保持・固定性能に優れる。

【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明に係る輸送時の荷物固定フィルムは、23℃の雰囲気下で3.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.0%以下、かつ55℃の雰囲気下で0.5MPaの荷重をかけてから100時間後の歪みの変化率が2.5%以下となる。このようなフィルムは、芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、および／またはヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位1～99モル%と、少なくとも1種の炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導されるポリマー単位1～99モル%とからなる実質的にランダムなインターポリマーから成形できる。

【効果】上記フィルムは、EVAまたはウレタン樹脂製のフィルムに比べ、歪みの変化率が小さく、輸送時に製品の保持・固定性能に優れるため、製品の破損を防止することができる。

【選択図】なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名	三井化学株式会社